Elastomers and Composites
Vol. 54, No. 1, pp. 1~6 (March 2019)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2019.54.1.1

A Study on Electric Properties of Polyamide Film due to Temperature Change

Sung Ill Lee†

Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk-Do 27469, Republic of Korea

(Received November 27, 2018, 1st Revised December 11, 2018, 2nd Revised January 2, 2019, Accepted February 28, 2019)

Abstract: In this study, we measured the leakage current at 30~80°C and 90~170°C under a voltage of 200~980 V applied to samples (ordinary temperature) and polyamide film specimens degraded at 170°C for 20 minute respectively. After the specimen was degraded at 130°C and 50°C, a voltage of 200 to 800 V was applied for 10 to 60 minutes. The measurement of the leakage current resulted in the following conclusions. In the case of using Al and Cu as the main electrode, it was confirmed that the leakage current also increased in high temperatures as the voltage increased. Regardless of the type of main electrode, when the temperature was constant at 130°C and 50°C, the leakage current increased as the voltage increased, and gradually decreased with time. As a result of the FTIR measurement, the main absorption of the infrared absorption spectrum was C=O at about 1650 cm^{-1} and N-H diagonal vibration occurred at around 1550 cm^{-1}. There was no change in the material, so no effect of temperature was observed. By the results of SEM measurements, as the temperature of degradation increases, cracks in the specimen disappear. This may be because the amide bond (-CO-NH-) is absorbed by the material.

Keywords: infrared absorption spectrum, temperature of degradation

Introduction

지금부터 약 80년 전에 개발된 펩타이드(peptide) 결합(-CO-NH-)의 나일론(nylon)이라 불리는 고분자 화합물인 폴리아미드(polyamide)는 공학적 플라스틱(engineering plastic)으로서 자동차, 전기전자부품 등의 산업현장에서 많이 사용되고 있다.[1,2]

또한 폴리아미드 필름(polyamide film)은 유극성, 내마모성, 흡음성, 무미, 무취, 무독, 기계적 강도가 우수하여 전선피복재 및 도료로 사용되고 있다.[3,4] 폴리아미드 전선피복재는 열·기계 및 화학적 환경 속에서 전기적 특성이 경년 열화해 간다. 전기절연 열화 때문에 감전사고가, 파괴에 의해 전기화재 등이 일어나게 되는데 절연 파괴 사고를 미연에 방지하기 위해서 비파괴 검사인 직류 시험법을 사용하여 절연의 상태를 진단하게 된다. 또 폴리아미드를 열열화한 상태에서 직류시험을 해놓는 연구는 현재 거의 없는 상태이다.[5-9]

이 연구에서는 미열화한 시료와 170℃에서 20분간 열화시킨 폴리아미드 필름을 시료로 선정하여 하부전극과 보호전극(guard electrode)은 알루미늄으로 고정시키고, 주 전극을 알루미늄과 동으로 부착하여 온도와 시간의 변화에 따른 누설전류를 측정하여 열화(degradation)의 정도를 비교·검토하였다. 또한 적외선 분광(Fourier Transform Infrared: FTIR) 및 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM) 분석 및 검토를 실시하였다.

†Corresponding author E-mail: silee5334@hanmail.net

Experimental

1. 측정시료

이 연구에서는 두께가 15 μm, 인장강도(tensile strength)가 24.1 kgf/mm^2, 파단신율(elongation at break)이 142%, 표면장력(surface tension)이 52 dyn/cm, 광학 헤이즈(optical haze)가 2.2%인 폴리아미드 필름(polyamide film)을 시료로 사용하였다. 또한 시편을 벤젠(D. S. P GRReagent Benzene, 덕산약품

Table 1. Measure Conditions of Polyamide Film Specimen with Al and Cu

Voltag. Condition	200V	400V	600V	800V	980V
30~80℃,	O	O	O	O	O
90~170℃	O	O	O	O	O
10~60 min	O	O	O	O	O
50℃, 130℃	O	O	O	O	O

Temp. (℃): 30~80℃, 90~170℃
Time (min): 10, 20, 30, 40, 50, 60 minute

(주), Korea)으로 세척한 후, 거즈(gauze)로 닦아낸 후, Table 1과 같은 가열 환경조건에서 측정을 행하였다.

2. 측정

2.1. 전류-시간 및 특성

이번 실험에 사용한 측정기기는 직류전원공급장치(DC Power Supply Keithley 6517A, U.S.A), 전극(Type SE-70, ANDO Elect. Co., Japan)을 내장한 오븐(Jeil Co, Korea)을 사용하였으며, Figure 1에 측정 회로를 나타내었다. 이 실험에서 누설전류-전압 특성, 전류-시간 특성을 측정하기 위한 전극 규격은 상부전극으로 주 전극 내경 지름 38 mmΦ 와 보호전극(내경 40 mmΦ, 외경 54 mmΦ) 과 하부전극은 가로 70 mm, 세로 70 mm 로 구성하였다. 두께가 15 ㎛인 폴리아미드 필름 시료의 상부전극의 보조전극과 하부전극은 Al foil을 전극으로 사용하였으며, 상부전극은 Al foil과 Cu foil을 부착하였으며, Figure 2에 시료와 전극의 형상을 나타내었다.

시료를 항온조(hermostat)에 내장한 후 Table 1과 같은 조건으로 누설전류를 측정하였다.

3. FTIR 분석

시료 내부의 분자결합의 상태를 측정하기 위해서 적외선 분광기(FTIR Spectrometer, Model: Cary 600, Agilent Technologies Co, USA)를 사용하였다.

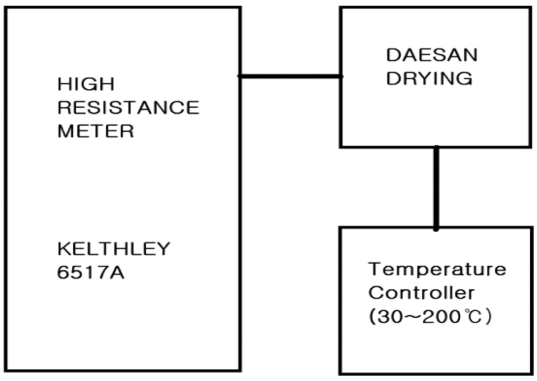


Figure 1. Measuring circuit.

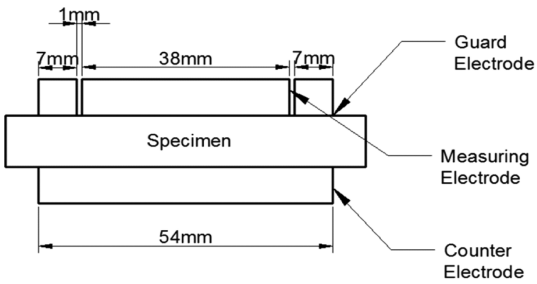


Figure 2. Specimen and electrode Scale.

4. SEM 분석

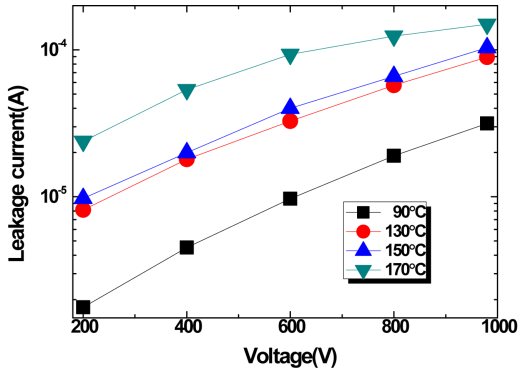
시료 내부의 분해 현상을 분석하기 위해서 전자주사 현미경(Model: JSM-7610F, JEOL Co., Japan)을 사용하였다.

Results and Discussion

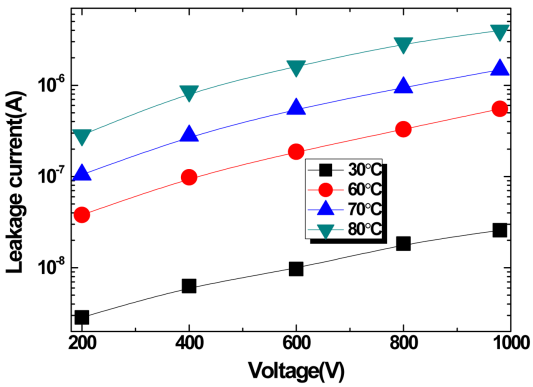
1. 직류 시험법

Figure 3은 두께가 15 ㎛인 폴리아미드 필름에 상부 전극으로 주 전극의 내경 지름이 38 mmΦ인 Al foil을 사용하였으며, 보호전극은 내경 40 mmΦ, 외경 54 mmΦ인 Al foil로, 하부전극은 가로 70 mm, 세로 70 mm로 Al foil을 부착하여 절연 파괴를 직류 시험법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. Figure 3(a)는 온도를 상온에서부터 90℃까지 상승시킨 후 20분 동안 열화 시킨 후 온도가 90~170℃인 경우 전압이 200V, 400V, 600V, 800V, 980V로 상승시키면서 누설전류를 측정한 결과이다. Figure 3(b)는 온도가 30~80℃인 경우 전압을 200V, 400V, 600V, 800V, 980V로 상승시키면서 누설전류를 측정한 결과이다.

Figure 3(a)에서 90℃인 경우 200V일 때 1.77×10^{-6} A, 600V



(a) Specimens due to thermally degradation at 90～170℃



(b) Specimens due to thermally degradation at 30～80℃

Figure 3. Temperature properties of leakage current vs. voltage of polyamide film specimens attached main electrode Al due to thermally degradation at 30~170℃.

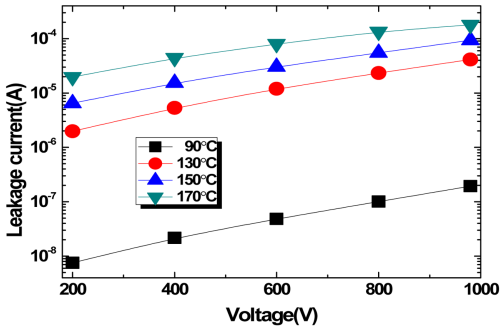
일 때 9.67×10^{-6} A, 980V일 때 3.15×10^{-5} A로 증가하고 있다. 90℃인 경우보다 130~170℃인 경우가 더 큰 누설전류가 흐르며, 온도가 90℃·130℃·150℃·170℃일때 누설전류의 크기는 200V로부터 980V로 증가할수록 일정한 크기를 유지하면서 비례하며 증가하고 있다. 130~170℃인 경우 200V일 때 8.16×10^{-6}~2.39×10^{-5} A, 600V일 때 3.28~9.30×10^{-5} A, 980V일 때 8.91×10^{-5}~1.49×10^{-4} A로 증가해 있다. Figure 3(b)에서 30℃인 경우 200V일 때 2.85×10^{-9}A, 600V일 때 9.67×10^{-9} A, 980V일 때 2.58×10^{-8} A로 증가하고 있다. 30℃인 경우보다 60~80℃인 경우가 더 큰 누설전류가 흐르며, 온도가 30℃·60℃·70℃·80℃인 경우 누설전류의 크기는 200V로부터 980V로 증가할수록 일정한 크기를 유지하면서 비례하며 증가하고 있다. 60~80℃인 경우 200V일 때 3.79×10^{-8}~2.85×10^{-7} A, 600V일 때 1.87~1.62×10^{-6} A, 980V일 때 5.52×10^{-5}~3.99×10^{-6} A로 누설전류는 증가해 있다.

Figure 4는 두께가 15 μm인 폴리아미드 필름에 상부 전극으로 주 전극의 내경 지름이 38 mmΦ인 Cu foil을, 보호전극은 내경 40 mmΦ, 외경 54 mmΦ인 Al foil로, 하부전극은 가로 70 mm, 세로 70 mm로 부착하여 절연 파괴를 직류 시험법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. Figure 4(a)는 온도를 상온에서부터 90℃까지 상승시킨 후 20분 동안 열화(degradation)시킨 후 온도가 90~170℃인 경우 전압이 200V, 400V, 600V, 800V, 980V로 상승시키면서 누설전류를 측정한 결과이다. Figure 4(b)는 30~80℃인 경우 전압을 200V, 400V, 600V, 800V, 980V로 상승시키면서 누설전류를 측정한 결과이다.

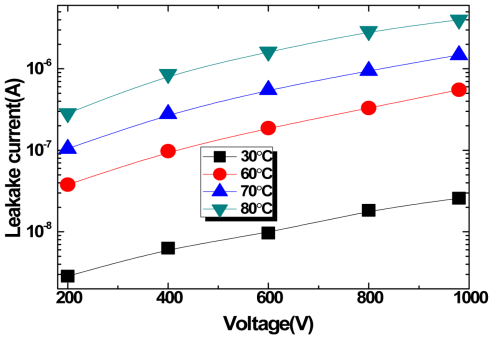
Figure 4(a)에서 90℃인 경우 200V일 때 7.52×10^{-9} A, 600V일 때 4.84×10^{-8} A, 980V일 때 1.94×10^{-7} A로 증가하고 있다. 90℃인 경우보다 130~170℃인 경우가 더 큰 누설전류가 흐르며, 온도가 90℃·130℃·150℃·170℃인 경우 누설전류의 크기는 200V로부터 980V로 증가할수록 일정한 크기를 유지하면서 비례하며 증가하고 있다. 130~170℃인 경우 200V일 때 1.99×10^{-6}~1.97×10^{-5} A, 600V일 때 1.19~8.01×10^{-5} A, 980V일 때 4.13×10^{-5}~1.80×10^{-4} A로 누설전류는 증가해 있다.

Figure 4(b)에서 30℃인 경우 200V일 때 3.06×10^{-9} A, 600V일 때 1.11×10^{-8} A, 980V일 때 2.18×10^{-8} A로 증가하고 있다. 30℃인 경우보다 60~80℃인 경우가 더 큰 누설전류가 흐르며, 온도가 30℃·60℃·70℃·80℃일때 누설전류의 크기는 200V로부터 980V로 증가할수록 일정한 크기를 유지하면서 비례하며 증가하고 있다. 60~80℃인 경우 200V일 때 2.95×10^{-7}~6.52×10^{-7} A, 600V일 때 1.79~2.43×10^{-6} A, 980V일 때 4.88×10^{-6}~7.51×10^{-6} A로 누설전류는 증가해 있다.

Figure 3, 4의 결과로부터 30~80℃, 90~170℃의 경우 전압이 증가함에 따라 누설전류는 증가하고 있으며, 온도가 높아질수록 누설전류가 많이 흐르고 있다. Fig. 3, 4의 (b)의 결과에서 온도가 낮을 때는 옴(Ohm)의 법칙에 따라 직선으로 되



(a) Specimens due to thermally degradation at 90-170℃



(b) Specimens due to thermally degradation at 30-80℃

Figure 4. Temperature properties of leakage current vs. voltage (V) of polyamide film specimens attached with main electrode Cu due to thermally degradation at 30-170℃.

어 있음을 확인했으며, 절연파괴 전에 누설전류 영역은 저전계 영역(0~400V)에서는 거의 전계에 비례하며, 옴의 법칙을 만족한다.

고전계 영역(400~1000V)에서는 지수 함수적으로 증가하며, 또 파괴에 가까운 1000V 이상의 고전계 영역에서는 전계가 더욱 증가하면 전류는 급증하다가 파괴에 이르게 된다. 저전계와 고전계 영역은 주로 이온전도이며, 1000V 이상의 전류는 전자전류라 생각된다.

Figure 5는 Figure 3과 같은 조건에서 (a)는 130℃까지 (b)는 50℃까지 상승시킨 후 60분 동안 200V, 400V, 600V, 800V를 가한 경우의 누설전류를 측정한 결과이다.

Figure 5(a)에서 시료를 상온에서부터 130℃까지 상승시킨 후 전압이 200V, 400V, 600V, 800V에서 누설전류를 측정한 결과이다. 200V의 경우 누설전류의 값은 10분 경과했을 때 5.82×10^{-6} A, 20분일 때 6.56×10^{-6} A로 증가하다가 30분~60분으로 시간이 지남에 따라 5.18~5.30×10^{-6} A의 크기로 서서히 감소하면서 일정해지고 있다. 400V, 600V, 800V의 경우도 200V의 경우와 같은 형태를 나타내고 있으며, 전압이 높아질수록 누설전류의 값도 커졌으며 시간의 경과와 더불어 서서히 감소하면서 일정해졌다.

Figure 5(b)에서 온도를 상온에서부터 50℃까지 상승시킨 후 전압을 200V, 400V, 600V, 800V에서 누설전류를 60분간

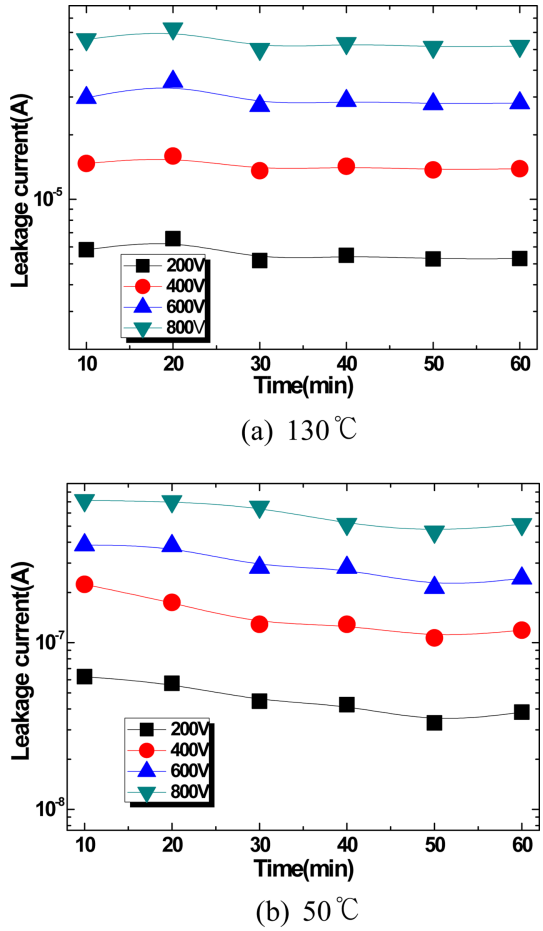


Figure 5. Voltage (200V-800V) properties of leakage current vs. time (60 min) of polyamide film specimens attached with Al at 130 ℃ & 50℃.

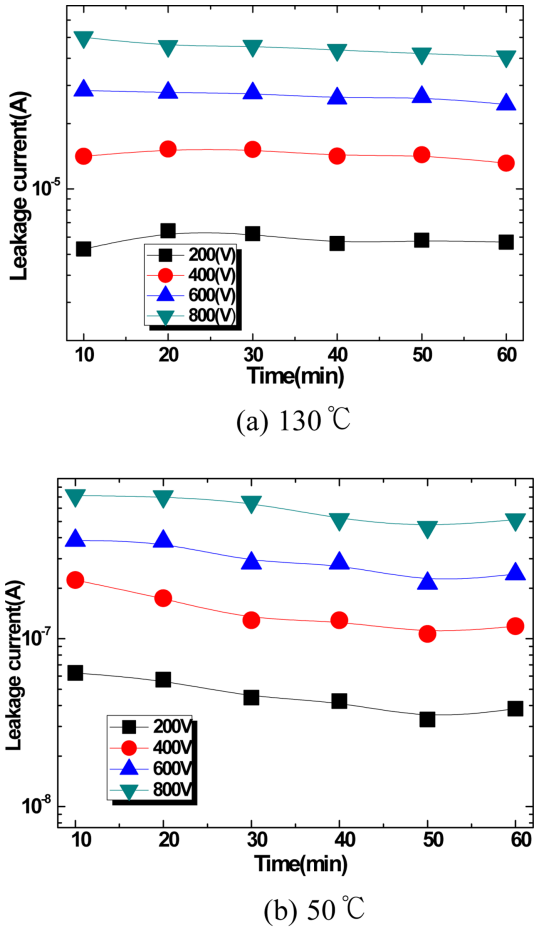


Figure 6. Voltage (200V-800V) properties of leakage current vs. time (60 min) of polyamide film specimens attached with Cu 130 ℃ & 50℃.

측정한 결과이다. 200V의 경우 누설전류의 값은 10분에서 60분 경과했을 때 5.90×10^{-8} A에서 4.77×10^{-8} A의 범위에 걸쳐서 서서히 감소하고 있다. 전압이 400V, 600V, 800V로 높아질수록 누설전류는 200V의 경우와 같은 경향으로 커져 있다. 50℃의 저온에서는 전압이 높아질수록 누설전류의 값도 시간의 경과와 더불어 일정해졌다. 200~800V의 범위에서 10분 경과했을 때 누설전류의 값은 5.90×10^{-8}~4.56×10^{-8} A, 10분 경과했을 때 누설전류의 값은 4.77×10^{-8}~3.84×10^{-8} A의 범위로 서서히 감소하면서 일정하였다.

Figure 6은 Figure 4과 같은 조건에서 주전극을 Cu로 부착하여 (a)는 130℃까지 (b)는 50℃까지 상승시킨 후 60분간 200V, 400V, 600V, 800V를 가한 경우의 누설전류를 측정한 결과이다.

Figure 6(a)는 시료를 상온에서부터 130℃까지 상승시킨 후 전압을 200V, 400V, 600V, 800V에서 누설전류를 측정한 결과이다. 200V의 경우 누설전류의 값은 10분 경과했을 때 5.28×10^{-6} A, 20분일 때 6.41×10^{-6} A로 증가하다가 30분~60분으로 시간이 지남에 따라 6.21~5.68×10^{-6} A의 크기로 서서히 감소하면서 일정해졌다. 400V, 600V, 800V의 경우도 200V의 경우와 같은 형태를 나타내고 있으며, 누설전류의 값은 10분 경과했을 때 누설전류의 값은 4.77×10^{-8}~3.84×10^{-8} A의 범위로 서서히 감소하면서 일정하였다. 전압이 높아질수록 누설전류의 값도 커졌으며 시간의 경과와 더불어 서서히 감소하며 일정해졌다.

Figure 6(b)에서 온도를 상온에서부터 50℃까지 상승시킨 후 전압이 200V, 400V, 600V, 800V에서 누설전류를 60분간 측정한 결과이다. 200V의 경우 누설전류의 값은 10분에서 60분 경과했을 때 6.26×10^{-8} A에서 3.83×10^{-8} A 정도로 서서히 감소하고 있다. 전압이 400V, 600V, 800V로 높아질수록 누설전류도 전압이 높은 만큼 크게 흐르며, 200V의 경우와 같은 경향을 나타내고 있다. 200~800V의 범위에서 10분 경과했을 때 누설전류의 값은 6.26×10^{-8}~7.13×10^{-7} A, 60분 경과했을 때 누설전류의 값은 3.83×10^{-8}~5.12×10^{-7} A의 범위로 서서히 감소하면서 일정해졌다.

Figure 5, 6은 전압(200~800V)을 파라메타로 한 누설전류와 60분의 시간과의 관계에서 시간의 경과와 더불어 누설전류는

감소하는 것을 확인했다.

이론식으로 표시하면

$$Ic(t) = Id(t) + Ia(t) + I$$

로 된다. 이때 Id(t)는 변위 전류, Ia(t)는 흡수 전류, I는 누설 전류로 이지만 Id(t)는 한순간에 감쇠(? ?)하는 전류이므로 무시할 수 있다.

따라서 $Ic(t) = Ia(t) + I$

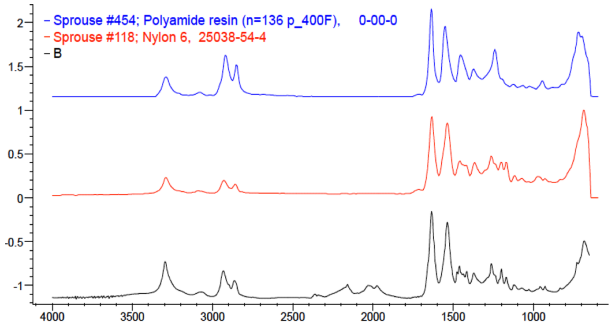
로 된다.

Figure 5, 6의 (b)는 미열화 시료를 사용하였으며, 시간의 경과와 더불어 흡수 전류 Ia가 감소한 결과 충전 전류 Ic는 횡축과 평행하게 되어 누설 전류 I 만 남았다. 또, Figure 5, 6의 (b)는 170℃에서 20분간 열 열화시켰기 때문에 있기 때문에 누설 전류는 미열화 시료에 비해서 커져 있다.

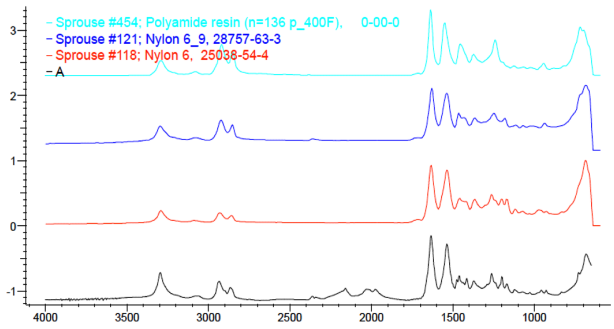
170℃에서 20분간 열화된 시료는 미열화 시료에 비해서 더 열화되었기 때문에 절연상태가 저하하여 누설전류가 쉽게 흐르는 것을 확인했다.

2. FTIR 분석

Figure 7의 (a)는 온도 170℃에서 20분간 열화시킨 시료이며, (b)는 미 열화시킨 폴리아미드 필름 시료의 FTIR 분석을 한 결과이다. (a)와 (b)의 시료는 거의 같은 피크(peak)를 나타내고 있다. FTIR을 분석한 결과 (a), (b) 모두 변이나 물질의 변화는 나타나지 않으므로 열 열화 온도 및 시간에 의한 영향은 있어 보이지 않는다. 또한 폴리아미드의 적외선 흡수 스펙트럼(spectrum)의 주된 흡수는 1650 부근이 C=O, 1550 cm^{-1} 부근이 N-H 의 변각 진동, 3300 cm^{-1} 부근이 N-H, 680 cm^{-1} 부근이 CH2 의 횡요(横搖) 진동한다고 생각된다. 또한 1265 cm^{-1} 피크가 보이는 것으로부터 (C-O)의 방향족 에스테르의 흡수가 있을 수 있으며, 이는 절연열화가 산화반응에 의한 것임을 시사하고 있다.



(a) 170℃

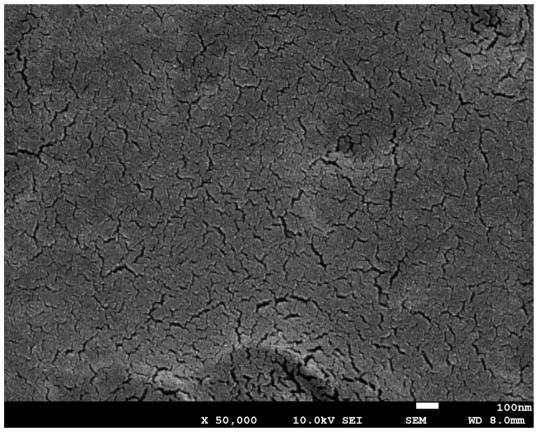


(b) 50℃

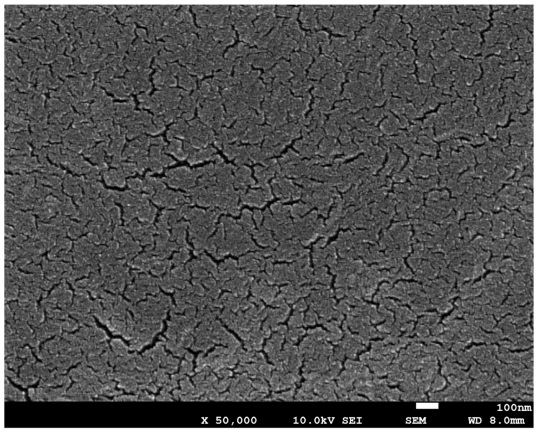
Figure 7. FTIR Analysis of specimen (a) 20 min at 170℃ (b) not degradation.

3. SEM 분석

폴리아미드 필름 시료의 주사전자 현미경 분석을 한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 전자주사 현미경으로 측정한 시료 (a)는 온도 170℃에서 2시간 열화시킨 것이며 (b)는 미열



(a) 170℃(×50,000)



(b) not degradation (×50,000)

Figure 8. SEM Analysis of specimen (a) 20 minute at 170℃ (b) not degradation.

화한 것이다. (a), (b)의 결과로부터 열화 온도가 높을수록 표면의 갈라진 틈이 더 없어졌는데 주쇄인 아미드 결합(-CO-NH-)의 반복으로 구성되는 선상고분자 물질이므로 융점이 높고 흡수성이 우수하기 때문이라 생각된다.

Conclusions

이 연구에서는, 15 μm×70 mm×70 mm인 폴리아미드 필름 시료를 제작하여 미가열 상태와 170℃에서 20분간 열화(degradation)시켜서 전압을 200~980V를 가한 상태에서 온도 30~80℃, 90~170℃인 경우의 누설전류를 측정하였다. 또한 130℃와 50℃에서 열화의 정도를 검토하기 위해 60분간 200~800V일 때의 누설전류를 측정하였다. 이때 보조전극 및 하부전극은 Al을, 주전극은 Al과 Cu전극을 사용하였다. 물성분석을 위해 FTIR, SEM을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주전극을 Al, Cu를 사용한 경우 모두, 전압이 상승함에 따라 온도가 높은 경우가 누설전류가 상승함을 확인하였다.

2. 주전극의 종류에 상관없이, 온도가 130℃, 50℃로 일정할 경우 전압이 높아질수록 누설전류는 증가하였으며, 시간의 경과에 따라 서서히 감소함을 확인하였다.

3) FT-IR 측정결과 적외선 흡수 스펙트럼(spectrum)의 주된 흡수는 1650 부근이 C=O, 1550 cm^{-1} 부근이 N-H 의 변각 진동이 일어났으며, 모두 변이나 물질의 변화는 나타나지 않으므로 온도에 의한 영향은 나타나지 않았음을 확인했다.

4) SEM 측정결과 열화온도가 높아질수록 시료내부의 틈이 없어졌는데 아미드 결합(-CO-NH-)이 물질에 흡수되었기 때문이라 생각된다.

References

1. S. J. Lee, K. J. Jo, J. W. Park, M. W. Kim, and J. H. Kim, “A Study on the Thermally Expandable Microspheres for Wallpaper by the particle size of Colloidal Silica”, *Elastomer and Composites*, **53**, 131 (2018).
2. H. N. You, J. H. Kim, M. W. Kim, K. I. Kim, and H. D. Park, “A Study of Characteristics Variation of thermally Expandable Microspheres in Post-polymerization Treatment by various Initiators”, *Elastomer and Composites*, **52**, 211 (2017).
3. J. H. Kim and G. H. Kim, “Thermoplastic Pplyurethane/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and TPU/Polybutadiene Rubber Blends for the Application of Footwear Outsole Materials”, *Elastomer*, **48**, 195 (2013).
4. C. Fpthergill, J. K. Nelson, and M. Fu, Proc. 2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Boulder, USA, 2004) p. 406.
5. T. Tanaka, G. C. Montanari, and R. Mulhaupt, *IEEE Trans. Dielec. Elec. Insul*., **11**, 763 (2004).
6. G. C. Cha, J. S. Song, S. M. Lee, and M. S. Mun, “Effects of Chain Extender and Inorganic Filler on the Properties of Semi-Rigid Polyurethane Foams”, *Polym. Korea*, **34**, 8 (2014).
7. J. Montesinos, R. S. Gorur, L. Zimmer, and N. F. Hubele, “Statistical models for failure modes of polymeric materials for HV outdoor insulation”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7**, 408 (2000).
8. S. Kumagal and N. Yoshimura, “Impacts of thermal aging and water absorption on the surface electrical and chemical properties of cycloaliphatic epoxy resin”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7**, 424, (2000).
9. J.-I. Weon, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *J. Korean Eng. Ind. Chem*., **20**, 511 (2009).